

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-190940  
(P2001-190940A)

(43)公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

B 0 1 D 71/26  
69/08

B 0 1 D 71/26  
69/08

4 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-2247(P2000-2247)

(22)出願日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 久保田 昇

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業  
株式会社内

(72)発明者 畑山 博司

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業  
株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA07 HA19 MA01 MA22  
MA25 MA33 MB02 MB16 MC22X  
MC88 NA21 NA23 NA54 NA68  
NA75 PA01 PB04

(54)【発明の名称】 ポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 除濁等の濾過用途に好適な、緻密な細孔と高い透水性能を併せ持つポリエチレン中空糸状多孔膜の製造を可能にする。

【解決手段】 ポリエチレンと有機液体とを高温にて溶融した後、該溶融物を中空糸成形用紡口から中空部内に中空部形成流体を注入しつつ、中空糸状に空気中を経て液浴中に押し出して冷却固化し、しかる後に該有機液体を抽出除去して、ポリエチレン中空糸状多孔膜を得る方法において、(1)該押し出し物が空気中を走行する時間が0から1秒の間(ただし0を含まない)であり、かつ(2)該中空部形成流体が紡口温度以上の沸点を持つ液体であり、かつ(3)冷却固化後の有機液体の抽出除去の前、あるいは後に残留伸び率が5%以上150%以下になるような中空糸状物の延伸を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンと有機液体との混合溶融物を中空部内に中空部形成流体を注入しつつ、中空糸状に中空糸成形用紡口から空気中を経て液浴中に押し出して冷却固化し、しかる後に該有機液体を抽出除去して、ポリエチレン中空糸状多孔膜を得る方法において、(1) 該押し出し物が空気中を走行する時間が0から1秒の間（ただし0を含まない）であり、(2) 該中空部形成流体が紡口温度以上の沸点を持つ液体であり、かつ(3) 冷却固化後の有機液体の抽出除去の前あるいは後に残留伸び率が5%以上150%以下になるように中空糸状物の延伸を行うことを特徴とする、ポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、除濁等の汚過用途に好適な、緻密な細孔と高い透水能力を持つポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 精密汚過膜や限外汚過膜等の多孔膜による汚過操作は、自動車産業（電着塗料回収再利用システム）、半導体産業（超純水製造）、医薬食品産業（除菌、酵素精製）などの多方面にわたって実用化されている。特に近年は、河川水等を除濁して飲料水や工業用水を製造するための手法としても多用されつつある。膜の素材としては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリオレフィン系等多種多様のものが用いられている。中でもポリオレフィン系重合体（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン等）は、疎水性のために耐水性が高いので水系汚過膜の素材として適しており、多用されている。これらポリオレフィン系重合体の中でも、廃棄時に問題となるハロゲン元素を含まず、かつ化学反応性の高い3級炭素が少ないために膜洗浄時の薬品劣化が起りにくく長期使用耐性が期待でき、かつ安価であるポリエチレンが、今後特に有望と考えられる。

【0003】 ポリエチレン膜としては、特開平3-42025号公報に開示されているような、均一な3次元の多孔構造（上記公報第3頁右上欄10-11行目）の膜が従来より知られている。この均一な3次元の多孔構造とは、膜断面方向に孔径変化がほとんどなく、膜断面の任意の2点部分どうしの孔径（および孔径分布）がほぼ等しい構造を意味する。このような膜断面方向の構造が均一な膜では、膜断面全体の透過抵抗が大きくなり、高い透水性能を得ようとすれば孔径を大きくせざるをえず、緻密な細孔（小さな孔径）を持ちながら高い透水性能を持つ膜を得ることは困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、除濁等の汚過用途に好適な、緻密な細孔と高い透水能力を持つポリ

エチレン中空糸状多孔膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、下記製法により得られるポリエチレン膜が、緻密な細孔を持ちながら高い透水性能を発現することを見出し、本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1) ポリエチレンと有機液体とを高温にて溶融した後、該溶融物を中空糸成形用紡口から中空部内に中空部形成流体を注入しつつ、中空糸状に空気中を経て液浴中に押し出して冷却固化し、しかる後に該有機液体を抽出除去してポリエチレン中空糸状多孔膜を得る方法において、(a) 該押し出し物が空気中を走行する時間が0から1秒の間（ただし0を含まない）であり、かつ(b) 該中空部形成流体が紡口温度以上の沸点を持つ液体であり、かつ(c) 冷却固化後の有機液体の抽出除去の前あるいは後に、残留伸び率が5%以上150%以下になるような中空糸状物の延伸を行うことを特徴とする、ポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法、(2) 中空部形成流体が高温にてポリエチレンと液液相分離する能力を持つ液体である、上記(1)記載のポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法、(3) 押し出し物が空気中を走行する時間が0から0.5秒の間（ただし0は含まない）である、上記(1)及び(2)記載のポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法、(4) 押し出し物が空気中を走行する時間が0から0.25秒の間（ただし0は含まない）である、上記(1)及び(2)記載のポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法、(5) 冷却固化後の有機液体の抽出除去の前あるいは後に行う延伸による残留伸び率が10%以上100%以下である、上記(1) - (4)記載のポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法、(6) 液浴が実質的に水より成る、上記(1) - (5)記載のポリエチレン中空糸状多孔膜の製造方法、に関する。

【0006】 上記の製法により作製されるポリエチレン中空糸状多孔膜は、その膜断面が均一な3次元構造をなさず、異方性構造をとる。異方性構造とは、膜断面方向において孔径が一樣（均一）ではなく変化する構造を指す。異方性構造では、膜の分離機能（汚過における阻止能力）を決定しかつ透過抵抗が大きいために透水能力を下げる原因にもなっている最小孔径層（最も緻密な層）が、膜断面部分の1部分しか占めない。すなわち異方性構造膜の断面構造は、膜の分離機能を決める緻密な細孔（小孔径の孔）を持ち透過抵抗が大きいものの膜断面部分の1部分しか占めない最小孔径層と、膜の分離機能には直接は関与せず、かつ最小孔径層よりも大孔径の連通孔より形成されるゆえ膜の透過抵抗の増大にはあまり寄与しない最小孔径層以外の部分とから成る。

【0007】 このような異方性構造の形成により、緻密な細孔の存在と高い透水能力の発現とを両立できるポリ

エチレン多孔膜を形成できる。特に、液浴が実質的に水より成る場合は、外表面部（外表面そのものと外表面から膜厚の10分の1厚みまでの断面部分）に最小孔径層を持ち、内表面の孔径が外表面の孔径よりも大きい、外面緻密型の異方性構造が形成される。この構造の場合、外表面部から内表面部にかけて孔径が連続的に変化し、その基本的な変化の方向は、外表面部から内表面部にかけて孔径が増大する方向である。

【0008】このような外面緻密型の異方性構造は、外表面側から内表面側に向かって滲過を行う、外圧式滲過用の膜として好適である。中空糸膜を用いて除濁等を行う場合、膜面積の大きい外表面側から滲過を行う（外圧式滲過）ことが、単位膜面積当たりの汚染物（濁質物等の阻止すべき物質）負荷量を小さくでき、効率の良い滲過処理が行えて有利である。なお、特開平3-42025号公報に開示されているような、従来型の均一な（非異方性の）3次元の多孔構造では、いわば膜断面全体が最小孔径層であるに等しくなり、緻密な細孔の存在と高い透水能力の発現との両立は困難である。膜断面構造が異方性が均一かの判断は、膜断面の電子顕微鏡観察により行うことができる。

【0009】以下、本発明の製造方法の詳細について説明する。ポリエチレンは、（1）安価で良好な機械的強度物性を持つことに加え、（2）化学反応性に富む3級炭素量が少ないため、3級炭素含量の多い同類ポリオレフィンのポリプロピレン等に比べて薬品洗浄等による化学劣化が少なく長期耐久性が期待できる、（3）廃棄時に問題になるハロゲン元素を含まない、といった利点を持つ。ポリエチレンには高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンがあるが、得られる膜の強度の点から高密度ポリエチレンが好ましい。また、ポリエチレンには種々の分子量のものが存在するが、得られる膜の強度の点から、粘度平均分子量10万以上、好ましくは20万以上が好適である。また、成形加工性の点からは粘度平均分子量100万以下が好ましい。ポリエチレンの粘度平均分子量（ $M_v$ ）は、135℃におけるデカリン溶液の固有粘度（ $[\eta]$ ）を測定して、下記式より求めることができる（（J. Brandrup and E. H. Immergut (Editors), Polymer Handbook (2nd Ed.), IV-7頁, John & Sons, New York, 1975年）。

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.67}$$

なお、ポリエチレンは、必要に応じて少量の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤を含んでも良い。

【0010】本発明で用いる有機液体は、ポリエチレンと混合した際に、一定の温度およびポリエチレン濃度範囲において液液相分離状態（ポリエチレン濃厚相液滴／ポリエチレン希薄相即ち有機液体濃厚相液滴の2相共存状態）をとることができ、かつ沸点が液液相分離温度域の上限温度以上である液体である。単一液体でなく、混

合液体であってもよい。このような有機液体とポリエチレンとを液液相分離の起こる濃度範囲にて混合した場合、温度をその混合組成において液液相分離状態をとる上限温度以上に高温にすると、ポリエチレンと有機液体とが均一に溶解した熔融相溶物を得ることができる。該溶融物を冷却すると、液液2相（ポリエチレン濃厚相液滴と有機液体濃厚相液滴）の共存状態（液液相分離状態）が現れて孔構造が発生し、さらにポリエチレンが固化する温度（通常100-150℃）まで冷却することで孔構造が固定され、さらに有機液体を除去することで多孔体が得られる。このとき、液液相分離時のポリエチレン濃厚相部分が冷却固化されて多孔構造（多孔体骨格）を形成し、ポリエチレン希薄相（有機液体濃厚相）部分が孔部分となる。

【0011】このような有機液体の例として、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル等のフタル酸エステル類、セバシン酸ジブチル等のセバシン酸エステル類、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル類、マレイン酸ジオクチル等のマレイン酸エステル類、トリメリット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステル類、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル等のリン酸エステル類、プロピレングリコールジカプラート、プロピレングリコールジオレエート等のグリコールエステル類、グリセリントリオレエート等のグリセリンエステル類などの単独あるいは2種以上の混合物を挙げることができる。

【0012】さらに、単独ではポリエチレンと高温にても相溶しない液体や、流動パラフィンのように単独では高温でポリエチレンと相溶するものの、相溶性が高すぎて液液2相の相分離状態をとらない液体を、有機液体の定義（ポリエチレンと混合した際に一定の温度およびポリエチレン濃度範囲において液液相分離状態をとることができかつ沸点が液液相分離温度域の上限温度以上の液体）を逸しない範囲内で前記有機液体例（フタル酸エステル类等）と混合した混合液体も有機液体の例として挙げることができる。

【0013】ポリエチレンと上記有機液体とは、例えば2軸押し出し機を用いて所定の混合比にてその混合比における液液相分離温度域の上限温度以上の温度にて混合、熔融相溶させることができる。ポリエチレンと有機液体との混合比は、ポリエチレンの比が小さすぎると得られる膜の強度が低くなりすぎて不利であり、逆にポリエチレンの比が大きすぎると得られる膜の透水性能が低くなりすぎて不利である。ポリエチレンと有機液体との混合比は、ポリエチレン／有機液体の重量比で10／90から40／60、好ましくは15／85から30／70である。

【0014】溶融物は、押し出し機先端のヘッドと呼ばれる部分に導かれ、押し出される。このヘッド内の押し

出し口に、溶融物を所定の形状に押し出すための口金を装着することで所定の形状に溶融物を成形して押し出すことができる。本発明の場合、中空糸状に成形するための口金（中空糸成形用紡口）をヘッドの押し出し口に装着する。中空糸成形用紡口は、溶融物を中空状（円環状）に押し出すための円環状の穴と、押し出された中空状物の中空部が閉じて円柱状になってしまわないために、押し出された中空状物の中空部に注入しておく中空部形成流体を吐出するための穴（上記円環状穴の内側に存在し形状は円形穴）とを押し出し側の面に持つ紡口ノズルである。ポリエチレンと有機液体との溶融物は、上記中空糸成形用紡口の円環穴より、円環穴の内側の穴から中空部形成流体の注入を中空部内に受けつつ空気中（窒素等の不活性ガス中でもよい）に押し出される。

【0015】中空部形成流体は、押し出し物（ポリエチレンおよび有機液体）とは非反応性であることはもちろんのことであるが、加えて、紡口から吐出される際に液体であることが、押し出される中空状物の断面形状の真円性を維持するために必要である。中空部形成流体が気体（例えば窒素ガスや空気）の場合、紡口から押し出された後の中空状物の断面形状の真円性を保つことは難しくなる。中空部形成流体は紡口内から吐出されるため、吐出時にも液体であるためには、沸点が紡口温度以上の液体を中空部形成流体として用いることが必要である。

【0016】中空部形成流体の特性として、沸点が紡口温度以上であることに加えて、高温でポリエチレンと液液相分離する能力を持つ液体を用いることが、得られる膜の透水性能を向上させる点で好ましい。ただしこの場合、中空糸成形用紡口から吐出されるときの中空部形成流体の温度は必ずしもポリエチレンと液液相分離状態となる温度である必要はなく、液液相分離状態をとる温度域よりも高くてもよいし、低くてもよい。このような中空部形成流体の例としては、前記の有機液体の例と同じ例を挙げることができる。

【0017】空気中に押し出された溶融物は、液浴に導かれ、押し出し物中のポリエチレンが固化する温度まで冷却される。こうして紡口から押し出された溶融物は、紡口出口から液浴中通過の間に冷却されることで液液相分離が生起されて孔構造が発生し、次いで固化されて孔構造が固定される。液浴の組成は、押し出し物（ポリエチレンと有機液体）と反応性を有さない液体であれば特に限定はされず、押し出し物中の有機液体と同じであってもよい。ただし、温度は、その押し出し組成でのポリエチレンの固化温度以下である必要がある。液浴の重要な機能は、押し出し物の冷却機能であるので、冷却能力が高い、即ち熱容量が大きい液体である水が、液浴の組成としては好ましい。

【0018】紡口から空気中に押し出された溶融物が液浴に入るまでの時間、即ち空中走行時間は、ゼロから1秒までの間である（ただしゼロは含まない）。空中走行

時間がゼロの場合は、紡口の押し出し面が液浴の液面と接している状態になる。紡口温度はポリエチレンと有機液体との相溶温度、即ちその混合組成における液液相分離温度域の上限温度以上に設定するため、ポリエチレンの固化温度以下に設定されている液浴より必然的に高い温度になる。従って、空中走行時間がゼロの場合は、紡口が液浴で常時冷却されて紡口の温度調節が不安定になるため、適さない。一方で空中走行時間が長くなりすぎると外表面の開孔性が低下し、得られる膜の透水性能が低下して好ましくない。空中走行時間は、好ましくはゼロから0.5秒の間（ただしゼロは含まない）、さらに好ましくはゼロから0.25秒の間（ただしゼロは含まない）である。空中走行時間の測定は、液浴出口で中空糸を張力をかけない状態で巻き取った場合には、巻き取り速度と空中走行距離（紡口吐出面と液浴面との距離）から、下式にて求めることができる。

空中走行時間[秒] = (空中走行距離[cm]) / (巻き取り速度[cm/秒])

【0019】液浴から出てきた中空糸状物は、冷却途中で生じた液液相分離時のポリエチレン濃厚相部分が冷却固化されて多孔構造（多孔体骨格）を形成し、液液相分離時のポリエチレン希薄相（有機液体濃厚相）部分が有機液体の詰まった孔部分となっている。この孔部分に詰まっている有機液体を除去することで多孔膜を得ることができる。中空状物中の有機液体の除去は、ポリエチレンを溶解または、劣化させずかつ除去すべき有機液体を溶解する揮発性液体で抽出除去し、その後乾燥して残存する上記揮発性液体を揮発除去することで実施できる。このような有機液体抽出用の揮発性液体の例としては、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、メチルエチルケトン等を挙げることができる。

【0020】本発明においては、液浴を出て冷却固化後の中空状物に対し、有機液体の抽出除去前あるいは抽出除去後に、残留伸び率が5%以上150%以下になるような延伸操作を行う。残留伸び率は、中空糸状物の軸方向に張力をかけて延伸を行った後に張力を開放する延伸操作を行うに際し、張力開放後（緩和後）の糸長と延伸前の糸長から、下式により定義される。

残留伸び率[%] = 100 { (緩和後糸長) - (延伸前糸長) } / (延伸前糸長)

ポリエチレンには弾性があるため、張力の開放により一般にはある程度糸長は縮み、張力をかけた状態での伸び率よりも残留伸び率は小さくなる。ただし、張力をかけた状態で熱処理等をした場合には、張力の開放による糸長の縮みは小さくなる。このように、液浴を出て冷却固化後の中空状物に対し、有機液体の抽出除去前あるいは抽出除去後に、延伸操作を行うことで、得られる膜の透水性能を向上させることができる。残留伸び率が5%未満では透水性能向上の効果が小さく、好ましくない。逆

に、残留伸び率が150%を超えると、得られる膜の孔径が大きくなってしまい、また、伸度も低下してしまい、好ましくない。残留伸び率は、10%以上100%以下が特に好ましい。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、平均孔径、純水透水率、破断強度および破断伸度は以下の測定方法により決定した。また、延伸操作は、室温(25℃)にて約1.4cm/秒の速度にて張力をかけて所定の長さまで延伸したのち30秒保持し、その後張力を開放することで行った。張力解放後の糸長(緩和後糸長)としては、張力開放後の中空糸膜を約1日室温にて放置して充分緩和させた後の糸長を用い、残留伸び率の決定に用いた。

【0022】平均孔径; ASTM: F316-86記載の方法(別称ハーフドライ法)に従って測定した。使用液体にエタノールを用い、25℃、昇圧速度0.01atm/秒にて測定した。平均孔径[μm]は、使用液体の表面張力[dyne/cm]とハーフドライ空気圧力[Pa]より、下式にて求まる。

平均孔径=2860(表面張力)/(ハーフドライ空気圧力)

エタノールの25℃における表面張力は21.97dyne/cmである(日本化学会編、化学便覧基礎編改訂3版、II-82頁、丸善(株)、1984年)ので、平均孔径は下式より算出した。

【0023】平均孔径[μm]=62834/(ハーフドライ空気圧力[Pa])

なお、このハーフドライ法にて求まる平均孔径は、膜断面内の最小孔径層の平均孔径である。

純水透水率; エタノール浸漬した後、数回純水浸漬を繰り返した約10cm長の湿潤中空糸膜の一端を封止し、他端の中空部内へ注射針を入れ、25℃の環境下にて注射針から0.1MPaの圧力にて25℃の純水を中空部内へ注入し、外表面から透過してくる純水の透過水量[L]を測定し、下式より膜内表面積[m<sup>2</sup>]当たりの純水透水率[L/m<sup>2</sup>/h]を算出した。

純水透水率=60(透過水量)/(膜内表面積)/(測定時間[分])

なお、膜内表面積[m<sup>2</sup>]は、下式より算出した。

膜内表面積=π(膜内径[m])×(膜有効長[m])  
ここに膜有効長とは、注射針が挿入されている部分を除いた、正味の膜長を指す。

【0024】破断強度および破断伸度; 引っ張り試験機(島津製作所製オートグラフAG-A型)を用い、中空糸をチャック間距離50mm、引っ張り速度200mm/分、25℃にて引っ張り、破断時の荷重[kgf]と変位[mm]から、以下の式により破断強度および破断伸度を求めた。

破断強度[kgf/cm<sup>2</sup>]=(破断時荷重)/(膜断面積[cm<sup>2</sup>])

破断伸度[%]=100(破断時変位)/50

なお、膜断面積[cm<sup>2</sup>]は、膜の円環断面部分の面積である。

#### 【0025】

【実施例1】高密度ポリエチレン(三井化学製:ハイゼックスミリオン030S、粘度平均分子量45万)20重量部と、フタル酸ジイソデシル(DIDP)とフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOP)との重量比にて3対1(DIDP/DOP=3/1)の混合有機液体80重量部とを、2軸混練押し出し機(東芝機械製TEM-35B-10/1V)で加熱混練して溶融させ(230℃)、押し出し機先端のヘッド(230℃)内の押し出し口に装着した中空糸成形用紡口の吐出面にある外径1.58mm、内径0.83mmの溶融物押し出し用の円環穴から上記溶融物を押し出し、そして溶融物押し出し用円環穴の内側にある0.6mmφの中空部形成流体吐出用の円環穴から中空部形成流体としてDOPを吐出させ、中空糸状押し出し物の中空部内に注入した。

【0026】紡口から空気中に押し出した中空糸状物を、0.5cmの空中走行距離を経て25℃の水浴中に入れ、約2m水中を通過させて冷却固化させた後、中空糸状物に張力をかけることなく16m/分の速度で水浴中から水浴外へ巻き取った。このときの空中走行時間は、空中走行距離と巻き取り速度から、0.02秒である。次いで得られた中空糸状物を、室温の塩化メチレン中で30分の浸漬を5回繰り返して中空糸状物内のDIDPとDOPを抽出除去し、次いで50℃にて半日乾燥させて残存塩化メチレンを揮発除去させた。

【0027】こうして得られたポリエチレン中空糸状多孔膜20cm長に張力をかけて40cm長まで伸ばした後、張力を開放し、延伸操作とした。張力解放後の糸長は27.6cmであり、残留伸び率は38%であった。得られた延伸操作後の膜の諸物性(平均孔径、純水透水率、破断強度、破断伸度、糸径)を表1に、電子顕微鏡写真を図1に示す。得られた膜の断面構造は、外表面部に最小孔径層を持ち、断面中央部分および内表面側部分が大孔径である、外面緻密型の異方性構造であった。

#### 【0028】

【比較例1】特開平3-42025号公報明細書実施例2に準拠して(ポリエチレン/シリカ/DOPの容量比を27/14/59にした以外は同様にして)、ポリエチレン中空糸状多孔膜を得た。得られた膜の諸物性(平均孔径、純水透水率、破断強度、破断伸度、糸径)を表1に、電子顕微鏡写真を図2に示す。得られた膜の断面構造は、外表面部、断面中央部、内表面部いずれもがほぼ同等の孔径である、異方性を持たない均一な3次元多孔構造であった。

#### 【0029】

【比較例2】水浴の温度を32℃とし、延伸操作を行わないこと以外は、実施例1と同様にしてポリエチレン中空糸状多孔膜を得た。得られた膜の諸物性（平均孔径、純水透水性、破断強度、破断伸度、糸径）を表1に示す。なお、この膜の断面の電子顕微鏡観察を行ったところ、実施例1と類似した外面緻密型の異方性構造であった。

【0030】

【実施例2】比較例2にて得られたポリエチレン中空糸

状多孔膜20cm長に張力をかけて34cm長まで伸ばした後、張力を開放し、延伸操作を行った。張力解放後の糸長は24.8cmであり、残留伸び率は24%であった。得られた延伸操作後の膜の諸物性（平均孔径、純水透水性、破断強度、破断伸度、糸径）を表1に示す。なお、この膜の断面の電子顕微鏡観察を行ったところ、実施例1と類似した外面緻密型の異方性構造であった。

【0031】

【表1】

	平均孔径 [μm]	純水透水性 [L/m <sup>2</sup> /h]	破断強度 [kgf/cm <sup>2</sup> ]	破断伸度 [%]	糸径 [mm]
実施例1	0.23	5700	44	115	1.20/0.70
比較例1	0.23	1200	60	800	1.23/0.67
比較例2	0.23	2300	35	190	1.28/0.67
実施例2	0.21	6000	40	135	1.23/0.65
実施例3	0.81	12500	45	75	1.18/0.62

【0032】

【実施例3】比較例2にて得られたポリエチレン中空糸状多孔膜20cm長に張力をかけて50cm長まで伸ばした後、張力を開放し、延伸操作を行った。張力解放後の糸長は33.6cmであり、残留伸び率は68%であった。得られた延伸操作後の膜の諸物性（平均孔径、純水透水性、破断強度、破断伸度、糸径）を表1に示す。なお、この膜の断面の電子顕微鏡観察を行ったところ、実施例1と類似した外面緻密型の異方性構造であった。

【0033】

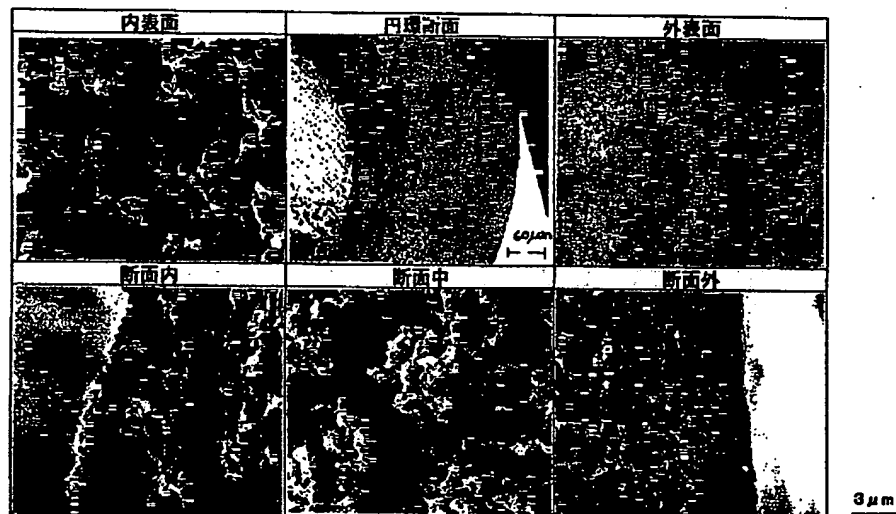
【発明の効果】本発明により、除濁等の汚過用途に好適な、緻密な細孔と高い透水性能を併せ持つポリエチレン中空糸状多孔膜の製造が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にて得られた膜の電子顕微鏡写真印刷である。

【図2】比較例1にて得られた膜の電子顕微鏡写真印刷である。

【図1】



【図2】

